

13 A 5 (15 L 212)
 (19 D 32) (15 C 32)
 (16 A 0) (16 B 612)
 (13 A 31) (16 B 51)
 (13 C 2)

特 許 庁

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告
 昭36-24051

公告 昭 36.12.23 出願 昭 34.5.12 特願 昭 34-15162
 出願人 発明者 堀 省 一 朗 東京都大田区雪ヶ谷 291
 同 村 上 恵 一 仙台市川内大橋通12川内住宅 39 号

(全 4 頁)

液 体 と 気 体 と の 反 応 方 法

図 面 の 略 解

第1図は本発明を実施する反応器の一例の線図的説明図、第2図は水中に空気を回転有孔性ガス噴出器より噴出させたときの $dvs-Vg$ 関係図、第3図は水中に空気を回転有孔性ガス噴出器より噴出させたときの Vo/N^2-D 関係図。

発明の詳細なる説明

本発明は反応器にいた液体（溶液及び懸濁液を含む）中に壁面に孔を穿った円筒ガス噴出管から気体を噴出させ、該管の中心線を軸としてこれを回転し、その回転を充分大ならしめてガスが噴出管表面にフィルムを形成し、これが引切られて微細気泡として液中に噴出する如き状態に持来して気液の比接触面積を最大にして行うことを特徴とする気体と液体との迅速反応方法に関するものである。

従来液体中にこれと反応せしむるガスを素焼盤を通じて微細気泡として噴出させ急速に反応せしむることは公知に属す。

例えば特公昭 25-3483、特公昭 30-2614においては CO_2 と NH_3 とから尿素を合成した後の溶液、又は $(NH_4)_2SO_3$ 溶液中に CO_2 、空気は又酸素などを素焼円筒を通じて噴出させて溶液中の溶質と反応させている。これらの方法では気泡の微細化従つて反応の促進問題は解決されるが微細孔のガス通過抵抗が大きく動力の消費が大で、また反応の前後において固体を生ずる場合には固体が壁孔を閉塞して益々ガスの通過抵抗を増し、遂には通気を阻止し或は噴気盤を破壊するに至る。

又特許169107(昭19-12-29)は液体容器内に回転しうる如くなせる中空プロペラー翼とこれを接続せる中空軸を設置し、中空プロペラー並に中空軸に多数の小孔を設け、これを通じて生ずる気泡によつて液を酸化する方法であるが、本法では液の攪拌激しく生成気泡は衝突合体し易くガスの微細化に限度がある。更にプロペラーに設けた孔の軌速度はその軸からの距離によつて異なり生成ガス気泡の大きさは種々雑多となりガス液の比接触面積は小さい。又機構上液攪拌を目的とするから動力消費が大となる。

本発明者は酸化の困難な亜硫酸溶液も、プロペラー攪拌式或は素焼アトマイザーを用いる噴気式酸化器を用いて液中に微細気泡を生ぜしめて気液の比接触面積を大とすれば工業的迅速さで反応が進行することを明かにし、特に特公昭30-2614に従う噴気式亜硫酸法硫酸製造法を工業化して来た一硫酸協会技術資料 第4集 昭27-1が、更にガスの素焼壁通過抵抗の軽減、攪拌用動力の節減、壁面孔の固体による閉塞防止等を目指して少くとも1mm以上の大きさの孔から噴出するガス気泡の微細化方式の研究を行つた。

種々の方法中、中空円筒の側壁に1.2mm以上の径の孔を穿ち、これに空気を送り水中に噴出させ、円筒をその中心線を軸として回転し、回転数を漸次増大して行くと気泡は次第に小となり遂には特公昭30-2614の素焼噴出管（孔径は 20μ 以下）使用の場合と同様の微細化状態となることが明かとなつた。

因みに研究方法としては生成気泡群（気泡数2000-200個位）を写真に撮りその直径を測定して気泡の平均体面積直径（ dvs ）を求め、素焼噴出管から出る気泡のそれと比較した。

研究の一例を示せば口径2mmの噴出孔32個を穿った側壁を有する長さ230mm、径60mmの円筒形ガス噴出管を水中に設置し、これに1420、2300、3200、5520 r. p. mの回転数を与え、空気を流速（ Vg ）1.95-128.2 l/minで送入噴出させたときの気泡の平均体面積直径は0.584-9.36mmとなり、これを $dvs-Vg$ 曲線として示せば第2図の如くなる。図に明かなように回転数を一定にした場合 dvs は Vg の増大につれて三つの段階を経て変化する。即ちガスの少い範囲では気泡径はガス速につれて大きくなる（第1段階）がある程度気泡が大きくなるとガス速を大にしても気泡径はあまり変らない、とはいへガス量と共に徐々に大きくなり（第2段階）この関係は気泡の平均径約4mm附近までつづきその限界をすぎると気泡中に多数の大直径のものが認められ気泡の微細化、均一性が急激に悪化する（第3段階）、第1段階の気泡は極めて微細であるがガス処理量が小で工業的には利用出来ない。第2段階は処理ガス量も多く、気泡も比較的小さく且揃つていたので工業的に利用しうる領域である。第2段階の上限のガス流速（ Vc ）ははじめは噴出管表面の線速度によつて定まると思つていたが本研究によつて $Vc = \alpha N^2 D^2 L$ —但し α 定数、 N 回転数、 D 噴出管外径、 L 噴出管長—の関係にあることを確認した。

又孔数及び孔径とガスの微細化度の間には直接の関係がないことが明かとなつた。

噴出の状況を精細に観察するに第1段階においてはガスは噴出孔より直接気泡として噴出管を離れるが第2段階においては孔から出たガスはフィルム状となつて噴出管の全表面に拡がりこれが噴出管の回転によつて引きちぎられて微細気泡を生成している。

噴出管の回転数や直径を大にして第2段階領域を拡げれば反応器のガス処理能力は増す等であるが、噴出管表面の線速度が大となり液の攪拌が強くなり、噴出管の中心部に上昇流が起り、気泡がその中心に集まつて合体し、気液の比接触面積が小となり反応速度が低下する。この際噴出管

にバツフルプレートを取付け上昇流の発生を防げば気泡状態は再び良好となりガス処理量を最大に保つことが出来た。

初めバツフルプレートは噴出管に固定しリムとして噴出管と共に回転するようにしたが、次にこれを反応器に固定して噴出管に近接せしめ、噴出管のみが回転するようにしたところ液の攪拌は更に小となりよい結果を示した。

第1図は噴出管とバツフルプレートとを固着させた気液反応装置の説明図で1反応槽、2噴出管、3噴気孔、4バツフルプレート(この際はリム)、5回転軸(中空としガス導管に利用)、6気体導入孔、7回転用プーリーである。

高い塔式反応器のときは特に気泡の合体が起り易いがバツフルプレートの上方に接してガイド・ベン又は邪魔板を設けて気泡の上昇方向に並行性を与えればその憂なく気液比接触面積は低下せず反応率を高く維持することが出来る。

回転円筒噴出管の回転数はガス量が小なれば低回転で微細気泡がえられるが工業的には一の噴出管に対し最大のガス量を通ずることが望ましい、従つて工業上は前述の上限ガス流速(V_c)で作業するのがよい。長さL 1500 mmの回転噴出管に上限ガス流速(V_c) $1 \text{ m}^3/\text{min}$ でガスを送るときに必要な回転数は管径D 200 mm では 1000 r. p. m. 以

*上管径300mmのときは600 r. p. m以上を必要とする。従つて工業的には管径にもよるが4~500 r. p. m以上を必要とする。

本発明は実施例に示すように非常に酸化の困難な(NH_4) $_2$ SO_3 水溶液の酸化が可能で、その他低級硫黄酸素酸塩、硫酸酸塩($(\text{NH}_4)_4\text{As}_2\text{S}_5\text{O}$)溶液、亜硫酸石灰や酸化第1鉄の懸濁液の酸化などに、またパラフィンやアセトアルデヒドなどの酸化、魚油の水素添加などに効果的に利用出来る。これらよりも容易に吸収される CO_2 、 SO_2 、 H_2S 、 NH_3 などの水、酸、アルカリや塩類溶液又は懸濁液による吸収は非常に促進される。

実施例

(NH_4) $_2$ SO_3 溶液を入れた酸化塔内で特公昭30-2614の素焼噴出管と本発明による回転円筒噴出管を用いて行つた場合の酸素酸化実績を比較例示する。

酸化塔 下部径320mm、長600mm、上部径200mm、
長2000mm 全長2600mm

素焼噴出管 径40~60mm、長230mm、気孔径約20 μ

回転円筒噴出管 径60mm、長230mm、気孔径2mm孔、
数32

回転数 3200 r. p. m. (円周線速度10m/sec)

第 1 表

実験例	噴出管	処理液	(NH_4) $_2$ SO_3 濃度	反応温度	酸化速度	ガス流量
		[l]	[$\text{SO}_2\text{mol}/l$]	[$^{\circ}\text{C}$]	[$\text{SO}_2\text{mol}/\text{min}$]	[l/min]
1	回転	76	1.81~1.53	11~31	0.0093	30.5
	素焼	"	1.41~1.05	34~59	0.0122	30.0
	回転	"	1.05~0.75	59~71	0.0103	30.3
2	回転	78	0.94~0.67	11~30	0.0086	30.8
	素焼	"	0.65~0.35	31~49	0.0097	30.3
	回転	"	0.35~0.00	49~65	0.0121	30.8
3	回転	"	0.77~0.58	13~28	0.0033	10.0
	素焼	"	0.56~0.45	28~34	0.0021	9.9
	回転	"	0.46~0.30	34~44	0.0032	9.9
4	回転	69	0.87~0.67	12~28	0.0078	48
	素焼	69	0.62~0.39	30~44	0.0082	50

第1表は同一酸化量で酸素を素焼噴出管および回転円筒噴出管を通じて(NH_4) $_2$ SO_3 溶液中に噴出させたときの酸化成績を示すもので両型噴出管による酸化効果はほぼ等しくこれのみで両者の優劣を定めることはできぬ。併し回転円筒噴出管のガス出口径が1~5mmまたはそれ以上なるに比し素焼噴出管のそれが20 μ 前後である大なる噴出口径差は前者を非常に勝れた酸化器とするものである。

素焼噴出管は噴出孔小さくて閉塞し易く、ガスの通過抵抗が大で動力消費を高める大きな欠点を包蔵する。

素焼噴出管の場合噴気孔中に溶質の析出、不溶性または難溶性の反応物質の生成などで噴出孔が閉塞し運転中止、噴出管取替えの必要などが頻発するが回転円筒噴出管の利用で長期連続運転ができる。

素焼噴出管の場合吹込むガスが随伴する圧縮機の潤滑油が噴出孔を閉塞するので高価なオイルレス圧縮機の使

用を余儀なくされたが回転円筒噴出管の場合は閉塞の憂がないので低廉な汎用圧縮機の使用が可能になつた。

素焼噴出管式反応器の2基直列運転は第1反応器を出るガスが随伴する反応液のミストが第2反応器の噴気孔を塞ぐので不可能であるが回転円筒噴出管式ではその憂がないので直列運転ができガスの利用率を高め動力を節約しうる。

細隙を通過する素焼噴出管の抵抗は大で管壁内外のガス圧力差は2~3気圧にも及ぶが回転式噴出管では反応液の液高差だけのガス圧で充分で動力損失が少いなど幾多の効果をも有するものである。

特 許 請 求 の 範 囲

本文に記載し図面に示すように反応器にいた液体(溶液および懸濁液を含む)中にて壁面に孔を穿つた円筒ガス噴出管からガスを噴出させ、該管をその中心線を軸として高速度に回転し、ガスが噴出管表面にフィルム状を形成し、

これが引千切られ微細気泡として液中に噴出する如き状態に持来して行くことを特徴とする気体と液体との反応方法。

附 記

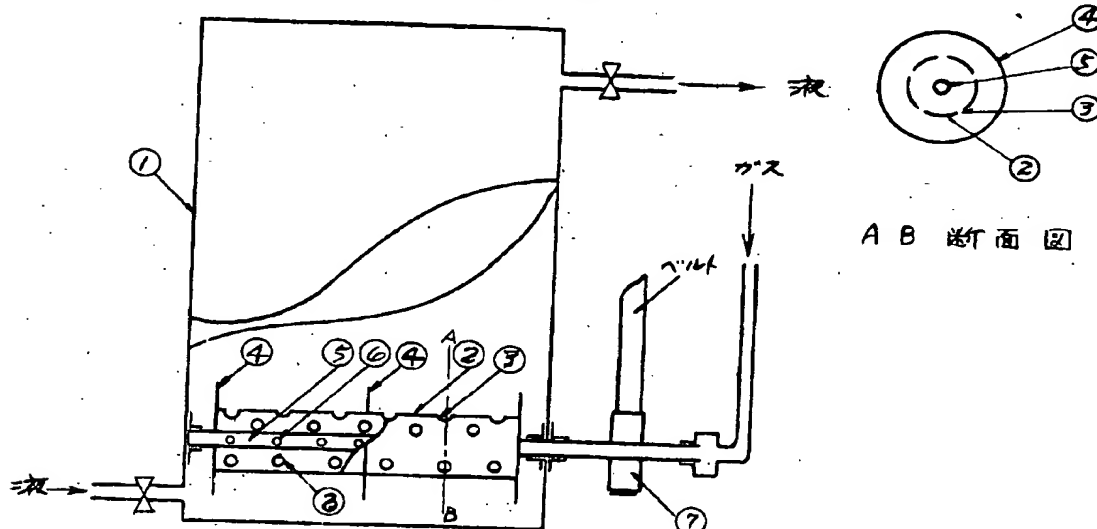
1 本文に記載するようにバツフルプレートを円筒ガス噴出管に固定して管と共に回転する如くした特許請求の範囲の気体と液体との反応方法。

2 本文に記載するようにバツフルプレートを反応器に固定してガス噴出円筒のみが回転する如くした特許請求の範囲の気体と液体との反応方法。

3 本文に記載するようにバツフルプレートの上面にガイド・ベン又は邪魔板を設けて行う特許請求の範囲の気体と液体との反応方法。

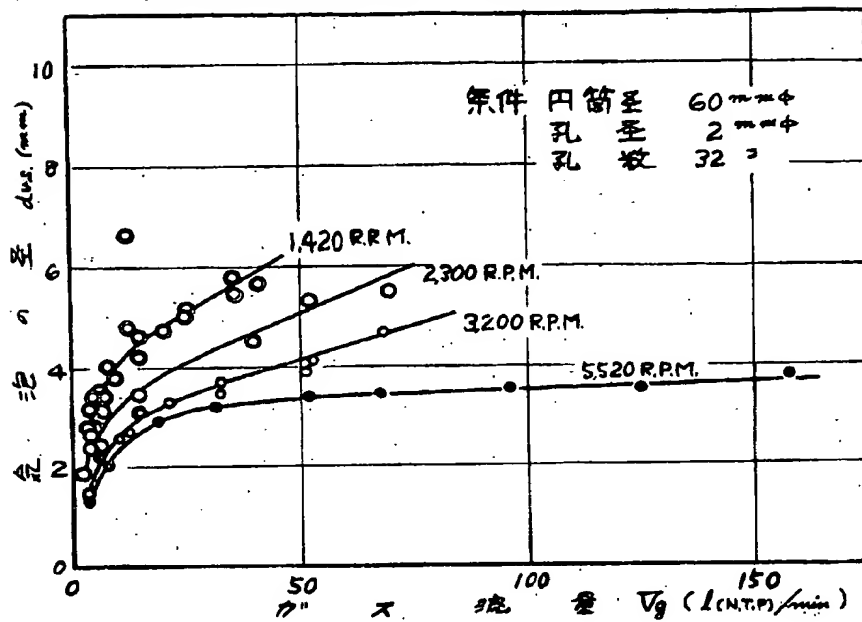
第1図

反 応 器 説 明 図



第2图

气泡平均体積直径 — 空気流量との関係



第3图

噴出筒径 — V/N^2 の関係